

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 861.275

Classif. internat.: C 08 F / B 01 J

Mis en lecture le:

16 -03- 1978

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

*Vu le procès-verbal dressé le 28 novembre 1977 à 15 h. 25
au Service de la Propriété industrielle;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: CHENPLEX COMPANY,
3100 Golf Road, Rolling Meadows, Illinois (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

0.497

un brevet d'invention pour: Catalyseur de polymérisation d'éthylène sa préparation
et son utilisation,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux
Etats-Unis d'Amérique le 2 février 1977, n° 764.914 au nom de T.J. Pullukat,
M. Shida et R.E. Hoff dont elle est l'ayant cause.

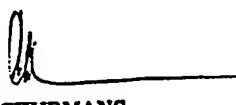
Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémento descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 décembre 1977.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur


A. SCHURMANS

BEST AVAILABLE COPY

661275

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

CHEMPLEX COMPANY

pour:

"Catalyseur de polymérisation d'éthylène sa préparation et son utilisation".

Priorité d'une demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique déposée le 2 février 1977, sous le n° 764.914 au nom de Thomas Joseph PULLUKAT, Mitsuzo SHIDA et Raymond Earl HOFF.

La présente invention est relative à un catalyseur de polymérisation d'éthylène, à son procédé de préparation, ainsi qu'à son utilisation.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.780.011 de la demanderesse, on a décrit et revendiqué un catalyseur, ainsi qu'un procédé pour le préparer, qui consiste à traiter un mé-

lange d'un support tel que de la silice ou du trioxyde de chrome, avec un ester de titane, de bore ou de vanadium, ou bien un mélange de ces esters, tout en fluidisant le lit résultant, cette opération étant suivie d'une opération par activation du lit avec un gaz sec qui contient de l'oxygène à des températures élevées. Ce catalyseur est intéressant dans la production de polyoléfine et en particulier du polyéthylène, avec des propriétés viscoélastiques contrôlables. Lorsque l'ester est un ester de bore, l'activité dans la polymérisation de l'éthylène est satisfaisante mais elle pourrait être plus élevée et le polyéthylène a une distribution de poids moléculaire étroite. Dans le cadre de la présente invention, le catalyseur contient du bore ainsi que du chrome, présente une activité fortement accrue tout en produisant encore du polyéthylène présentant une distribution de poids moléculaires étroite.

Dans la présente invention, le support poreux est soit de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de zirconium ou de l'oxyde de thorium, soit un mélange de ces composés. Ce support est mélangé à un composé de chrome, tel que du trioxyde de chrome, du nitrate de chrome, du chromate d'ammonium ou un organochromate qui est réactif vis-à-vis de l'ester de bore que l'on ajoute par la suite.

Le mélange est ensuite de préférence séché par fluidisation du lit résultant avec un gaz qui est inerte vis-à-vis du lit et de ses ingrédients, tout en chauffant à une température élevée. Ensuite, un alkylester de bore où le groupe alkyle contient environ 1 à 7 atomes de carbone, ou bien un halogénure de bore est ajouté au lit contenant du chrome, les deux ingrédients étant présents en une quantité permettant d'obtenir environ 0,1 à 10% de bore. Ensuite, on active le lit à une température élevée par fluidisation de celui-ci avec un gaz réducteur pratiquement sec et finalement par fluidisation avec un gaz oxydant à une température

361275

élevée.

Sous ces conditions, l'ester de bore réagi avec de l'oxyde de chrome pour former un composé de chrome-bore et sous les conditions de chauffage ainsi qu'en présence du gaz réducteur à une température très élevée, on obtient un composé formé d'un support (par exemple de la silice) et de bore-chrome. Le traitement final avec un gaz d'oxydation tel que de l'air à une température élevée se fait pendant une très courte période de temps de manière à oxyder les ingrédients du lit, après quoi on refroidit le lit dans une atmosphère inerte. Le catalyseur ainsi obtenu est actif dans la polymérisation d'éthylène pour produire du polyéthylène d'une distribution de poids moléculaires étroite, et l'activité d'un tel catalyseur est fortement accrue par rapport au même catalyseur qui n'a pas subi la modification et l'activation de la présente invention.

La température d'activation et celle de la phase d'oxydation finale sont supérieures à 250°C., et se situent de préférence entre environ 600 et 900°C, une gamme particulièrement intéressante étant celle comprise entre environ 400° et 800°C. La durée totale pour l'activation et ensuite pour l'oxydation est de préférence de l'ordre de 1 minute jusqu'à 48 heures.

Après avoir été activé, le catalyseur peut être utilisé immédiatement dans un procédé de polymérisation ou bien il peut être stocké sous des conditions pratiquement anhydres jusqu'au moment de son utilisation. Le procédé de polymérisation consiste simplement à mettre en contact le monomère d'éthylène avec une quantité catalytiquement efficace du catalyseur en présence ou en l'absence de diluants ou de solvants appropriés. Le procédé de polymérisation peut être effectué sous des conditions connues de température, de pression, etc. La polymérisation peut être réalisée en la présence d'un hydrocarbure qui est liquide sous les conditions réactionnelles, et qui agit comme un diluant et

16.126

non comme un solvant pour le polyéthylène sous les conditions réactionnelles utilisées. Des diluants hydrocarbonés intéressants sont les paraffines, notamment les cycloparaffines et en particulier les paraffines et les cycloparaffines comprenant de 3 à 12 atomes de carbone. Des exemples de diluants sont le propane, l'isobutane, le n-pentane, l'isopentane, le néopentane, le 2,2,4-triméthylpentane, le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

Le catalyseur ainsi obtenu peut être utilisé pour catalyser la polymérisation d'éthylène aux températures habituelles, par exemple aux températures de l'ordre de 30°C ou moins jusqu'aux températures de l'ordre de 200°C ou plus.

Suivant une forme de réalisation préférée du procédé de l'invention, on sèche le lit contenant le composé de chrome avant d'ajouter l'ester de bore, tel que par un séchage dans un lit fluidisé avec un gaz à une température de séchage d'environ 100°C. On ajoute ensuite l'ester de bore, tel que cela a été spécifié précédemment, et cet ester peut être l'un quelconque des alkylborates entrant dans le cadre du groupe envisagé, dont des exemples sont l'isopropylborate, le triméthylborate, etc.

Le gaz réducteur que l'on utilise dans la phase d'activation avant l'oxydation finale, peut d'une manière appropriée être constitué d'un mélange d'azote et de monoxyde de carbone contenant au moins 1% en poids de monoxyde de carbone.

Tel que cela a été spécifié, la polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur fortement actif de la présente invention peut être un procédé sous forme de particules, un procédé en solution ou bien un procédé en phase gazeuse. L'activité de ce catalyseur est plus grande que celle des catalyseurs contenant du bore préparés suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.780.011, dont il a été question précédemment.

Le polyéthylène obtenu, qui a une distribution de poids moléculaires étroite, se révèle particulièrement intéressant dans la fabrication de pellicules, d'articles de thermoformage, etc.

Les exemples donnés ci-après illustrent simplement l'invention, l'exemple 1 étant un exemple de référence dans lequel on prépare le catalyseur suivant le procédé des Etats-Unis d'Amérique n° 3.780.011.

Exemple 1 (de référence)

Dans cet exemple de référence, on prépare le catalyseur en formant un mélange de silice, de trioxyde de chrome et d'isopropylborate, en des quantités permettant d'obtenir 2% de bore et 1% de chrome. Ce mélange est ensuite activé dans de l'air à une température d'environ 810°C pendant environ 5 heures. Ce catalyseur qui est similaire au catalyseur contenant du bore du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.780.011, lorsqu'on l'utilise pour polymériser de l'éthylène à une pression de 38,5 kg/cm² en utilisant de l'isobutane comme diluant et une température réactionnelle de 105°C, permet d'obtenir du polyéthylène avec une réactivité de 1094 g/g de catalyseur/heure.

Exemple 2

Dans les exemples suivants qui sont suivant la présente invention, on utilise le même ester de bore et le même trioxyde de chrome également sur de la silice, et en des quantités permettant d'obtenir 1,5% de bore et 1% de chrome dans le lit résultant. On active ce mélange par fluidisation avec un gaz réducteur comprenant 7% de monoxyde de carbone et 93% d'azote pendant 5 heures à une température de 610°C. A la fin de cette période, on interrompt l'emploi du gaz réducteur et on introduit de l'air à cette même température de 610°C pendant 30 minutes. A la fin de cette période, on arrête la circulation d'air, on introduit de l'azote et on refroidit le catalyseur avec de l'azote. Sous

les mêmes conditions de polymérisation que celles utilisées dans l'exemple 1, le catalyseur de la présente invention a une réactivité de 1788 g/g de catalyseur /heure.

Exemple 3

On prépare, dans cet exemple, un catalyseur sous les conditions de l'exemple 2, mais contenant 2% de bore et 1% de chrome sur la silice. Le mélange est également activé dans un lit fluide en utilisant un gaz réducteur comprenant 7% de monoxyde de carbone et 93% d'azote à une température de 620°C pendant 5 heures. A la fin de cette période, on arrête la circulation de gaz réducteur et l'on introduit de l'air à la même température pendant une nouvelle période de 30 minutes. Ensuite, on stoppe la circulation d'air, on introduit de l'azote et on refroidit le catalyseur. Sous les mêmes conditions de polymérisation, c'est-à-dire à une température de réaction de 105°C, la réactivité de ce catalyseur est de 1908 g/g de catalyseur/heure.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-avant et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur fortement actif pour la polymérisation d'éthylène en polyéthylène ayant une distribution de poids moléculaires étroite, ce catalyseur étant caractérisé en ce qu'il est obtenu en formant un mélange (1) d'un support poreux choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium et les mélanges de ces composés, (2) d'un composé de chrome et (3) d'un alkylester de bore dont le groupe alkyle contient 1 à environ 7 atomes de carbone, ou bien d'un halogénure de bore, ce mélange contenant environ 0,1 à 10% en poids de bore et environ 0,5 à 10% en poids de chrome, et (4) en activant ledit mélange à une tem-

température élevée dans un lit fluidisé avec un gaz réducteur pratiquement sec et ensuite en fluidisant (4) avec (5) un gaz oxydant à une température élevée .

2. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que (1) comprend de la silice.

3. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que (2) est choisi dans le groupe formé par le trioxyde de chrome, le nitrate chromique , le chromate d'ammonium et les organochromates pouvant réagir avec l'ester de bore .

4. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sèche le mélange de (1) et de (2) dans un lit fluidisé avec un gaz à une température de séchage avant l'addition de (3) .

5. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz de (4) comprend un mélange d'azote et de monoxyde de carbone .

6. Catalyseur suivant la revendication 5, caractérisé en ce que (4) contient au moins 1% en poids de monoxyde de carbone.

7. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température d'activation élevée de (4) est de l'ordre de 600 à 900°C.

8. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que (5) comprend de l'air , cette phase étant suivie (6) d'un refroidissement du mélange dans une atmosphère d'un gaz inerte.

9. Catalyseur suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le gaz inerte comprend de l'azote .

10. Catalyseur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que (1) comprend de la silice , (2) est choisi dans le groupe formé par le trioxyde de chrome, le nitrate de chrome , le chromate d'ammonium et les organochromates pouvant réagir avec l'ester de bore, et en ce que la température élevée de (4) est de l'ordre de 600 à 900°C.

11. Catalyseur suivant la revendication 10, caractérisé

en ce qu'on sèche le mélange de (1) et (2) dans un lit fluidisé avec un gaz à une température de séchage avant l'addition de (3).

12. Catalyseur suivant la revendication 10, caractérisé en ce que (5) comprend de l'air, cette opération étant suivie (6) d'un refroidissement du mélange dans une atmosphère d'un gaz inerte.

13. Procédé de préparation d'un catalyseur fortement actif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour la polymérisation d'éthylène en polyéthylène ayant une distribution de poids moléculaires étroite, caractérisé en ce qu'il consiste à former un mélange (1) d'un support poreux choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium et les mélanges de ces composés, (2) d'un composé de chrome et (3) d'un alkylester de bore dont le groupe alkyle contient 1 à environ 7 atomes de carbone, ou bien d'un halogénure de bore, le mélange contenant environ 0,1 à 10% en poids de bore et environ 0,5 à 10% en poids de chrome, et (4) à activer ledit mélange à une température élevée dans un lit fluidisé avec un gaz réducteur pratiquement sec, et ensuite à fluidiser (4) avec (5) un gaz oxydant à une température élevée.

14. Procédé de préparation de polyéthylène ayant une distribution de poids moléculaires étroite, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser de l'éthylène sous des conditions de polymérisation avec le catalyseur suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, et à récupérer le polyéthylène.

15. Catalyseur de polymérisation d'éthylène, sa préparation et son utilisation, tels que décrits ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

Bruxelles, le 28 novembre 1977.

P. Pon. de CHEMPLEX COMPANY

P. Pon. du Bureau GEVERS, société anonyme.

REFS

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.